UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le grade de Docteur de l'Université de Nancy

MENTION SCIENCES

PAR

M. Fernand MARTIN

Ingénieur-Chimiste I. C. N.

1re THÈSE. — Contribution à l'étude de quelques nitrates anhydres.

2e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 15 Juin 1909 devant la Commission d'examen

Président : M. ARTH.

Examinateurs : MM. GUNTZ. MULLER.

NANCY

IMPRIMERIE NANCÉIENNE, 15, RUE DE LA PÉPINIÈRE

—

1909

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41547216_0054

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DE

QUELQUES NITRATES ANHYDRES

UNIVERSITÉ DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE NANCY

POUR OBTENIR

le grade de Docteur de l'Université de Nancy

MENTION SCIENCES

ACAD. LORRAINE BIBL.

PAR

M. Fernand MARTIN

Ingénieur-Chimiste I. C. N.

1re THÈSE. — Contribution à l'étude de quelques nitrates anhydres.

2e THÈSE. — Proposition donnée par la Faculté.

Soutenues le 15 Juin 1909 devant la Commission d'examen

Président : M. ARTH.

Examinateurs : MM. GUNTZ. MULLER.

NANCY

IMPRIMERIE NANCÉIENNE, 15, RUE DE LA PÉPINIÈRE

—

1909

UNIVERSITE DE NANCY

FACULTÉ DES SCIENCES

Doyen

M. FLOQUET, ✻, I ✪.

Doyen honoraire

M. GRANDEAU, C ✻, I ✪, C ✪.

Professeurs honoraires

MM. GRANDEAU, C ✻, I ✪, C ✪; FRIANT, I ✪; HALLER, C ✻, I ✪

Professeurs

MM. LE MONNIER, ✻, I ✪, ✪ *Botanique.*
FLOQUET, ✻, I ✪..... *Analyse.*
THOULET, ✻, I ✪..... *Minéralogie.*
MOLK, I ✪..... *Mécanique rationnelle.*
ARTH, ✻, I ✪..... *Chimie industrielle.*
BLONDLOT, O ✻, I ✪.. *Physique.*
CUÉNOT, I ✪, ✪..... *Zoologie.*
GUNTZ, ✻, I ✪ ..... *Chimie minérale.*
VOGT, I ✪..... *Mathématiques appliquées.*
PETIT, ✻, I ✪, ✪ ..... *Chimie agricole.*
MULLER, I ✪..... *Chimie physique et électro-chimie*
CARTAN, I ✪..... *Calcul différentiel et intégral.*
NICKLÈS, I ✪ ..... *Géologie.*
MINGUIN, I ✪..... *Chimie.*
GUTTON, I ✪..... *Physique.*
BLAISE, I ✪..... *Chimie organique.*

Professeurs adjoints

MM. GAIN, I ✪..... *Botanique.*
BOUIN, I ✪, ✪..... *Zoologie appliquée.*
ROTHÉ, A ✪ ..... *Physique.*

Maîtres de conférences

MM. MAUDUIT, A ✪..... *Électrotechnique.*
WAHL, A ✪..... *Chimie tinctoriale.*

Chargé d'un cours complémentaire

M. MARSAL, A ✪..... *Météorologie.*

Secrétaire

M. ROVEL, I ✪.

A MES PARENTS

Témoignage d'affection et de reconnaissance

A Monsieur T. KLOBB

PROFESSEUR A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE NANCY

Respectueux hommage

A MON MAITRE

Monsieur A. GUNTZ

PROFESSEUR A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY

CHEVALIER DE LA LÉGION D'HONNEUR

Son élève dévoué et bien reconnaissant

PREMIÈRE THÈSE

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE

DE

QUELQUES NITRATES ANHYDRES

INTRODUCTION

Lorsqu'on examine la liste des substances se dissolvant dans NH_3 liquide, on peut remarquer que, seuls, les nitrates métalliques (d'après les essais de Franklin) [1 et 2] y sont tous solubles.

Mais l'auteur ayant employé, comme il ressort de son mémoire et d'une lettre du 14 février 1909 (3), les sels cristallisés et hydratés du commerce, il nous a semblé intéressant de rechercher si les azotates anhydres étaient également solubles dans NH_3 liquide, en l'absence de toute trace d'eau, et nous nous sommes proposé d'étudier, à ce point de vue, les nitrates de manganèse, de cuivre, de cobalt et de nickel.

Mais dans nos recherches bibliographiques, nous n'avons pu trouver de mode de préparation de ces composés. Le seul travail sur ce sujet, dont nous avons eu connaissance, est celui de Ditte (4), qui essaya sans succès, sur les nitrates hydratés, l'action déshydratante de l'acide azotique concentré.

En employant non plus NO_3H, mais le mélange de $NO_3H + N_2O$, l'on obtient au contraire les azotates anhydres cherchés.

C'est la première partie de notre travail.

---

(1) E.-C. Franklin et C.-A. Krauss. — *Am. Chem. Journ.*, XX, 1898.

(2) E.-C. Franklin. — *Zeit. f. anorg. Chem.*, 46-1905.

(3) Renseignements confirmés par une lettre personnelle de M. Franklin.

(4) A. Ditte. — *Ann. de Chim. et de Phys.* Série 18-1879.

(5) Extrait de la lettre de M. E.-C. Franklin, du 14 février 1909 : « Dans « notre étude sur la solubilité des nitrates dans l'ammoniac liquide, nous « n'avons employé que les sels ordinaires du commerce dits « chimique- « ment purs », sans nous astreindre à n'employer que les sels anhydres. »

En traitant le nitrate d'argent dissous dans divers solvants exempts d'eau : acétone, benzonitrile, NH_3 liquide, par le manganèse, le cuivre, le nickel, le cobalt, l'argent se précipite, et l'on constate la formation des solutions de ces différents nitrates anhydres.

Ces essais forment la seconde partie de nos recherches. Cette étude nous a été inspirée par M. le Professeur Guntz, et a été exécutée sous sa direction. Qu'il nous soit permis de lui exprimer ici nos sentiments de profonde reconnaissance pour les bienveillants conseils qu'il n'a cessé de nous prodiguer au cours de ces recherches.

Institut chimique de l'Université de Nancy

(Avril 1909.)

PREMIÈRE PARTIE

Obtention des nitrates anhydres par l'action de l'anhydride azotique

Dans son intéressant mémoire, Ditte (1) étudie l'action de l'acide azotique sur les nitrates.

Ce savant parvint à isoler quelques nouveaux hydrates, mais ne put obtenir des sels anhydres, parce que l'eau des nitrates cristallisés diluait l'acide réel NO_3H employé.

Pour éviter cet inconvénient, nous nous sommes servi d'acide azotique en présence d'un excès d'anhydride.

Avant d'aborder cette étude, nous exposerons d'abord la méthode employée pour la préparation de l'anhydride azotique.

Nous partons d'acide réel NO_3H obtenu par distillation sous pression réduite d'un mélange d'acide sulfurique et d'acide nitrique, dans des appareils de verre à joints rodés, pour éviter l'emploi du liège ou du caoutchouc, qui sont rapidement détruits.

L'anhydride a été préparé d'après la méthode de Berthelot (2), modifiée de manière à rendre les manipulations plus faciles et moins pénibles.

Au lieu de glace, nous employons, comme réfrigérant le mélange d'acétone et d'acide carbonique solide.

---

(1) A. Ditte. — *Ann. de Chim. et de Phys.* Série 18, 1879.

(2) Berthelot. — *Bull. Soc. Chim.*, 21-53, 1874.

A cette basse température, les vapeurs acides, si désagréables à respirer, sont complètement condensées.

Nous nous servons, pour cette préparation, d'un appareil spécial en verre, à joints rodés. (Voir figure 1.)

Il se compose de deux récipients cylindriques, A et B, réunis par une tubulure inclinée C au moyen du joint rodé *d*, et fermés chacun par un gros bouchon émeri formant robinet R_1 et R_2.

Nous opérons de la manière suivante :

La branche A étant refroidie dans le mélange réfrigérant placé dans un tube de Dewar, on y verse d'abord NO_3H, puis on y introduit peu à peu l'anhydride phosphorique, en agitant continuellement pour éviter l'échauffement de la masse.

Lorsque la quantité de P_2O_5 nécessaire (un peu plus que le poids de NO_3H) est introduite, on ferme R_1, on réunit A et B, en ouvrant R_2 de manière à laisser libre la tubulure latérale *l'*.

La branche A, retirée du réfrigérant, est chauffée très doucement, pendant que la branche B est refroidie à son tour.

Il faut distiller très lentement pour éviter un trop grand boursouflement de la masse, et la distillation ne doit pas être poussée trop loin, si l'on tient à avoir N_2O_5 pur.

L'anhydride azotique se condense alors en beaux cristaux dans la branche B.

Nitrate de manganèse monohydraté

$Mn(NO_3)_2, H_2O$

En évaporant, en présence d'acide azotique en excès, le nitrate de manganèse cristallisé à 6 H_2O fondu, Ditte obtint une masse restant sirupeuse à froid, colorée en noir par une petite quantité de peroxyde.

Ce liquide, versé dans l'acide azotique fumant, lui donnait un précipité formé de petits cristaux très déliquescents, dont il ne

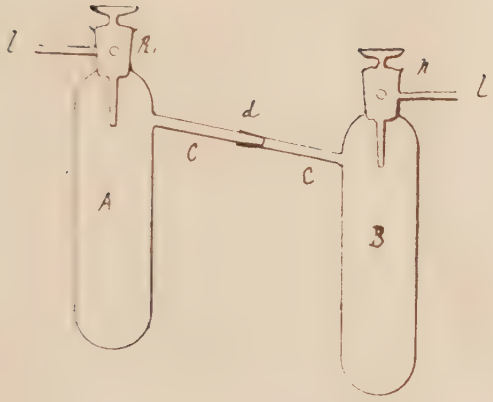

FIGURE 1

put déterminer la formule, et qui devait être, selon lui, un hydrate à une ou deux molécules d'eau.

Nous avons pu isoler et analyser ce sel, beaucoup moins déliquescent que ne l'indique Ditte, en opérant de la manière suivante :

Le nitrate de manganèse cristallisé, fondu dans son eau de cristallisation, est évaporé très lentement dans une capsule de porcelaine, pendant qu'au moyen d'un entonnoir à robinet, on y verse goutte à goutte de l'acide azotique concentré.

Dans ces conditions, la masse sirupeuse obtenue reste limpide, et on évite la formation de peroxyde.

La masse refroidie est versée très lentement et en agitant continuellement dans NO_3H, il se produit aussitôt un abondant précipité de petits cristaux rose pâle, qui sont séparés par décantation.

Placés sur une plaque de porcelaine dégourdie, et séchés sous un siccateur à vide contenant P_2O_5, ces cristaux ont donné à l'analyse les résultats suivants :

	Calculé pour : $Mn(NO_3)_2, H_2O$	Trouvé : Echantillon n° 1		Trouvé : Echantillon n° 2	
Mn %	27,90	28,31	27,91	28,10	27,93
NO_3 % ...	62,95	62,58	63,06	62,98	62,98
H_2O % ...	9,15	9,11	9,03	8,92	9,01
Total. ...	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Mn a été dosé pondéralement à l'état de Mn_3O_4.

NO_3 a été déterminé par la méthode de Schlœsing : mesure du volume de NO dégagé.

H_2O est calculé par différence.

Le monohydrate $Mn(NO_3)_2, H_2O$, se présente en petits cristaux blancs, très légèrement roses, déliquescents. Chauffé, il se décompose sans fondre, en se transformant en oxyde.

Vers 140°, il commence à perdre des vapeurs nitreuses. Il est complètement décomposé à 190°-200°.

Nitrate de manganèse anhydre

$Mn(NO_3)_2$

En partant du nitrate de manganèse monohydraté ainsi obtenu, nous avons préparé le sel anhydre. Sur le monohydrate, placé dans la branche B de notre appareil, on condense un excès d'anhydride azotique, puis on chauffe légèrement, en agitant, pour bien mélanger les deux substances.

Le produit, séparé par décantation, est séché sur une plaque de porcelaine dégourdie, dans un siccateur à vide renfermant P_2O_5 et CaO vive, destinée à absorber les vapeurs acides.

L'analyse de ce sel a donné les résultats suivants :

	Calculé pour : $Mn(NO_3)_2$	Trouvé : Echantillon n° 1		Trouvé : Echantillon n° 2	
Mn %	30,72	29,99	29,94	30,08	30,11
NO_3 %	69,28	69,62	69,62	70,41	70,20
Total	100,00	99,61	99,56	100,49	100,31

Mn a été dosé pondéralement à l'état de Mn_3O_4.

NO_3 a été déterminé par la méthode de Schlœsing : mesure du volume de NO dégagé.

Le nitrate de manganèse anhydre $Mn(NO_3)_2$ se présente sous forme de petits cristaux blancs légèrement rosés.

Nous avons déterminé la chaleur de dissolution de ce sel (à 14°)

$$\underset{\text{sol.}}{Mn(NO_3)_2} + 280\underset{\text{liq.}}{H_2O} = \underset{\text{diss.}}{Mn(NO_3)_2} + \left\{ \begin{matrix} 13{,}05 \\ 12{,}81 \end{matrix} \right\} \text{ cal. moyenne : } 12{,}93$$

Connaissant la chaleur de dissolution de $Mn(NO_3)_2$, 6 H_2O — 6,15 [chiffre de Thomsen] (1), nous pouvons calculer la chaleur de formation de l'hydrate $Mn(NO_3)_2$, 6 H_2O. On a :

$$Mn(NO_3)_2 + 6\ H_2O\ (sol.) = Mn(NO_3)_2,\ 6\ H_2O\ (sol.) + 10{,}44\ cal.$$

$$Mn(NO_3)_2 + 6\ H_2O\ (liq.) = Mn(NO_3)_2,\ 6\ H_2O + 19{,}08$$

Chauffé, le nitrate de manganèse anhydre commence à se décomposer vers 160° en dégageant des vapeurs nitreuses. La décomposition est totale à 200°.

Il se dissout facilement dans l'ammoniac liquide, en donnant une solution incolore.

Nitrate de cuivre anhydre

$Cu(NO_3)_2$

Ditte, bien que ce résultat soit contesté (2), semble avoir préparé le nitrate de cuivre anhydre en épuisant à chaud par NO_3H la masse bleu clair obtenue par dessication du nitrate cristallisé à 6 H_2O.

Mais ce procédé, très pénible, ne donne que de faibles rendements, le nitrate de cuivre étant d'autant plus soluble dans l'acide azotique qu'il renferme plus d'eau.

L'emploi de NO_3H renfermant un excès de N_2O_5 nous a permis de préparer ce sel dans de bien meilleures conditions, en observant les précautions suivantes :

La masse bleu clair obtenue par évaporation à sec de $(NO_3)_2$ Cu, 6 H_2O fondu, est finement pulvérisée, puis tamisée.

---

(1) J. Thomsen. — *Thermochemische Untersuchungen*. T. III.

(2) Sabatier. — *Traité de Chimie minérale de Moissan*. Tome V, p. 89.

La matière, étant très divisée, se déshydrate plus facilement et plus rapidement, ce qui compense de beaucoup l'inconvénient causé par la petite quantité d'eau absorbée pendant la pulvérisation et le tamisage.

La poudre fine ainsi obtenue est traitée à chaud par $NO_3H + N_2O_5$. Séparé par décantation, le produit est séché avec les précautions exposées plus haut.

L'analyse a donné les résultats suivants :

	Calculé pour : $Cu(NO_3)_2$	Trouvé : Echantillon n° 1		Trouvé : Echantillon n° 2	
Cu %	33,89	33,54	33,51	33,81	33,82
NO_3 % ...	66,11	66,17	66,38	66,22	65,95
Total...	100,00	99,71	99,89	100,03	99,77

Cu a été dosé électrolytiquement.

NO_3 a été déterminé par la méthode de Schlœsing : mesure du volume de NO dégagé.

Le nitrate de cuivre anhydre $Cu(NO_3)_2$, ainsi obtenu, se présente sous forme de poudre blanche à peine bleuâtre.

Nous avons mesuré la chaleur de dissolution de ce sel (à 8°).

$$\underset{\text{sol.}}{Cu(NO_3)_2} + 280\underset{\text{liq.}}{H_2O} = \underset{\text{diss.}}{Cu(NO_3)_2} + \left\{ \begin{matrix} \overset{\text{cal.}}{10,50} \\ 10,44 \end{matrix} \right\} \text{ moyenne : } 10,47$$

La chaleur de dissolution de $Cu(NO_3)_2, 6\,H_2O$ étant égale à $\overset{\text{cal.}}{-}\ 10,71$ (chiffre de Thomsen), on calcule facilement la chaleur de formation de cet hydrate :

$$Cu(NO_3)_2 + 6\underset{\text{sol.}}{H_2O} = Cu(NO_3)_2, 6\underset{\text{sol.}}{H_2O} + \overset{\text{cal.}}{12,54}$$

$$Cu(NO_3)_2 + 6\underset{\text{liq.}}{H_2O} = Cu(NO_3)_2, 6\,H_2O + \overset{\text{cal.}}{21,18}$$

Le nitrate de cuivre anhydre, abandonné à l'air, est déliquescent. Chauffé, il commence à se décomposer vers 155°-160°, en se transformant en sous-sel. Au rouge, il donne de l'oxyde. Il est très soluble dans l'ammoniac liquide, en donnant une solution d'un beau bleu.

Nitrate de nickel anhydre

$$Ni(NO_3)_2$$

Le nitrate de nickel cristallisé à 6 molécules d'eau, chauffé, fond dans son eau de cristallisation et perd des vapeurs nitreuses à mesure qu'il se déshydrate.

En opérant comme pour le nitrate de manganèse, c'est à dire par évaporation en présence d'un excès d'acide azotique, on obtient un sirop épais, vert foncé, que l'on verse encore chaud dans NO_3H, en agitant pour obtenir une matière très divisée.

Le résidu insoluble, séparé par décantation, est traité immédiatement à chaud par $NO_3H + N_2O_5$. Le nitrate de nickel anhydre est très peu soluble dans HNO_3; on le sépare par décantation, et on le sèche, comme nous l'avons exposé plus haut.

L'analyse a donné les nombres suivants :

	Calculé pour : $Ni(NO_3)_2$	Trouvé : Echantillon n° 1		Trouvé : Echantillon n° 2	
Ni %	32,12	32,05	32,12	32,10	32,13
NO_3 % ...	67,88	68,03	67,72	67,89	67,89
Total...	100,00	100,08	99,84	99,99	100,02

Ni a été dosé électrolytiquement.

NO_3 a été déterminé par la méthode de Schlœsing : mesure du volume de NO dégagé.

Ainsi obtenu, le nitrate de nickel anhydre se présente sous forme d'une poudre vert jaune très pâle.

Il est soluble dans l'ammoniac liquide, en donnant une solution rose pourpre qui, concentrée, tend vers le violet.

Nous avons déterminé la chaleur de dissolution dans l'eau de ce sel (à 8°) :

$$\underset{\text{sol.}}{Ni(NO_3)_2} + 280\underset{\text{liq.}}{H_2O} = \underset{\text{diss.}}{Ni(NO_3)_2} + \left\{\begin{matrix}11{,}64\\12{,}00\end{matrix}\right\} \text{ moyenne : } \overset{\text{cal.}}{11.82}$$

Connaissant la chaleur de dissolution de $Ni(NO_3)_2, 6\ H_2O = \overset{\text{cal.}}{-7.47}$ (chiffre de Thomsen), nous pouvons calculer la chaleur de formation de l'hydrate $Ni(NO_3)_2, 6\ H_2O$. On a :

$$\underset{\text{sol.}}{Ni(NO_3)_2} + 6\ \underset{\text{sol.}}{H_2O} = Ni(NO_3)_2, 6\ \underset{\text{sol.}}{H_2O} + \overset{\text{cal.}}{10{,}65}$$

$$\underset{\text{liq.}}{Ni(NO_3)_2} + 6\ \underset{\text{liq.}}{H_2O} = Ni(NO_3)_2, 6\ H_2O + 19{,}29$$

Chauffé, le nitrate de nickel anhydre commence à perdre des vapeurs nitreuses vers 105° 110°. Si l'on continue à chauffer, il se transforme peu à peu en oxyde.

L'hexahydrate, fondu dans son eau de cristallisation, commence déjà à se décomposer vers 60°.

Nitrate de cobalt anhydre

$Co(NO_3)_2$

Le nitrate de cobalt cristallisé à six molécules d'eau, fondu dans son eau de cristallisation, donne un liquide qui devient successivement rouge, bleu, puis vert, à mesure qu'il se concentre.

Nous avons employé une méthode en tous points analogue à celle qui vient d'être exposée à propos du nitrate de nickel.

Il faut opérer toujours en présence d'un excès d'acide azotique, et éviter de pousser trop loin la concentration, ce qui donnerait un dépôt noir d'oxyde.

Le nitrate de cobalt anhydre est, comme celui de nickel, très peu soluble dans NO_3H.

Après traitement par $NO_3H + N_2O_5$, le produit, séparé par décantation et séché, a donné à l'analyse les résultats suivants :

	Calculé pour : $Co(NO_3)_2$	Trouvé : Échantillon n° 1		Trouvé : Échantillon n° 2	
Co %.....	32,23	32,10	32,11	32,39	32,41
NO_3 %....	67,77	67,53	67,53	67,66	67,51
Total....	100,00	99,63	99,64	100,05	99,92

Co a été dosé pondéralement à l'état de Co_3O_4.

NO_3 a été déterminé par la méthode de Schlœsing : mesure du volume de NO dégagé.

Le nitrate de cobalt anhydre $Co(Nc_3)_2$ ainsi obtenu, se présente sous forme d'une poudre rose pâle.

Nous avons mesuré la chaleur de dissolution de ce sel (à 10°) :

$$Co(NO_3)_2 + 28H_2O \underset{liq}{} = Co(NO_3)_2 \underset{diss.}{} + \left\{ \begin{matrix} 11,70 \\ 12,06 \end{matrix} \right\} \text{ moyenne : } 11,88 \text{ cal.}$$

Connaissant la chaleur de dissolution de $Co(NO_3)_2$ ... $\overset{cal.}{-4,96}$ (chiffre de Thomsen), nous pouvons calculer la chaleur de formation de l'hydrate $Co(NO_3)_2, 6\ H_2O$. On a :

$$Co(NO_3)_2 + 6\ H_2O_{sol.} = Co(NO_3)_2, 6\ H_2O_{sol.} + \overset{cal.}{8,20}$$

$$Co(NO_3)_2 + 6\ H_2O_{liq.} = Co(NO_3)2, 6\ H_2O + 16,84$$

Chauffé, le nitrate de cobalt anhydre commence à se décomposer vers 100° 105°, en perdant des vapeurs nitreuses ; puis se transforme peu à peu en oxyde.

L'hexahydrate, fondu dans son eau de cristallisation, commence déjà à se décomposer vers 50°.

Le nitrate de cobalt anhydre est soluble dans l'ammoniac liquide, en donnant une solution jaune orangé, tirant de plus en plus vers le rose, à mesure qu'elle est plus concentrée.

Essais de préparation d'autres nitrates anhydres

Nous avions l'intention de préparer par cette méthode d'autres nitrates anhydres, ceux de chrome et de fer, en particulier.

Mais les essais qualitatifs auxquels nous nous sommes livrés, nous ont prouvé la grande solubilité de ces sels dans NO_3H, comme, du reste, les travaux de Ditte le faisaient prévoir.

On pouvait donc espérer les obtenir cristallisés en les dissolvant à saturation dans l'acide azotique et en faisant arriver dans la solution des quantités croissantes d'anhydride.

Mais il faudrait, pour y parvenir, préparer de très grandes quantités de N_2O_5.

Nous avons dû y renoncer, par suite des inconvénients que présente la manipulation prolongée d'anhydride azotique, inconvénients qui rendent ces expériences assez pénibles.

DEUXIÈME PARTIE

1° Emploi des solvants organiques

Après avoir obtenu anhydres les nitrates de cuivre, manganèse, nickel et cobalt, par l'action déshydratante de N_2O_5 sur les sels hydrates correspondants, nous avons essayé de préparer ces mêmes composés en opérant dans des solvants organiques anhydres.

A cause de leurs propriétés dissolvantes et ionisantes, nous avons employé l'acétone et le benzonitrile.

Deux méthodes pouvaient être employées : soit la double décomposition entre le nitrate d'argent et un chlorure anhydre, par exemple :

$$2\,AgNO_3 + XCl_2 \rightarrow X(NO_3)_2 + 2\,AgCl$$

soit le déplacement de l'argent par le métal dont on veut obtenir le nitrate :

$$2\,AgNO_3 + X \rightarrow X(NO_3)_2 + 2\,Ag$$

Nous avons préféré employer cette dernière méthode, à cause de la facilité de séparation du résidu insoluble.

Acétone

Si on traite le nitrate d'argent par le cuivre réduit, en présence d'acétone anhydre, la double décomposition se produit rapidement :

$$2\,AgNO_3 + Cu = Cu(NO^3)_2 + 2\,Ag$$

La liqueur se colore en bleu, puis en vert foncé à mesure qu'elle se concentre en nitrate de cuivre. La réaction est quantitative. Elle est d'autant plus rapide que les corps en présence sont plus finement divisés. Il est bon d'employer un excès notable de cuivre. Pour éviter l'échauffement de la masse, le flacon où l'on effectue la réaction est placé dans le thermostat, où il est agité et maintenu à une température voisine de 20°.

Dans ces conditions, la réaction est complète au bout de deux heures environ.

La solution cétonique, séparée par filtration de l'argent réduit et de l'excès de cuivre, est concentrée par distillation dans le vide.

Elle devient de plus en plus visqueuse, puis dégage des vapeurs nitreuses et se détruit avec explosion. Malgré les précautions prises, et quels que soient les procédés employés pour la concentration de la solution, on n'arrive jamais à éliminer la totalité de l'acétone, et les essais se terminent tous par l'explosion du produit. Nous avons résumé dans le tableau suivant les résultats obtenus en concentrant la solution dans le vide, dans un ballon taré dont on élève la température de 5° en 5° jusqu'à poids sensiblement constant.

TABLEAU

POIDS de la solution	TEMPÉRATURE	$Cu(NO_3)_2$ %	ACÉTONE %	PROPORTION moléculaire d'acétone pour 1 moléc. de $(NO_3)_2$ Cu	OBSERVATIONS
gr.				moléc.	
67.294	15°	12,99	87 01	21,6	
19.898	20°	43.40	57,60	4,25	
16.748	25°	51.40	48.60	2,9	
13.638	30°	63 39	36,61	1,68	
12.619	35°	68.20	31,80	1,51	Le produit commence à se décomposer
11 037	40°	78 26	21,74	0,87	

Ce tableau montre que la perte en acétone, d'abord très rapide au début, devient de plus en plus lente.

A partir de 35°-40°, la masse visqueuse commence à dégager des vapeurs nitreuses avec formation de sous-sel insoluble. Si l'on pousse la concentration plus loin, le produit se détruit avec explosion. Il faut donc opérer avec précautions pour effectuer ces expériences.

Ne pouvant, par concentration de la solution, isoler le complexe formé, nous avons opéré de la manière suivante : en traitant par l'éther anhydre la solution renfermant environ 30 % d'acétone, on obtient une solution colorée en bleu qui, refroidie, donne de beaux cristaux bleu fusibles à — 28°, que nous essorons sur du coton de verre, dans le tube même où ils se sont formés, pour éviter qu'ils ne s'hydratent.

En faisant le vide dans le tube, on obtient une poudre bleu pâle.

L'étude de ces produits sortant du cadre que nous nous sommes tracé, nous en avons approximativement déterminé la composition en dosant la partie minérale, en calculant la

matière organique par différence et en recherchant qualitativement la nature de cette matière organique.

L'analyse a donné les résultats suivants :

	Trouvé :	Calculé pour : $5(NO_3)_2Cu\ 4\ CH_3\text{-}CO\text{-}CH_3$
	—	—
Cu %	26,7	27,16
NO_3 %	53,1	52,99
Mat. org. %	20,2	19,85
Total	100,0	100,00

Des essais qualitatifs montrent que la matière organique est de l'acétone Ce produit aurait donc sensiblement pour composition : $5\,Cu(NO_3)_2,\ 4\,CH_3COCH_3$. Il se présente sous forme d'une poudre bleu clair, partiellement soluble dans l'eau en se décomposant. Il se dissout facilement dans les acides étendus.

Il est très soluble dans l'ammoniaque étendue en donnant une solution bleue.

Chauffé avec précaution dans le vide, ce produit donne des quantités croissantes de sous-sel.

Il fond à 115° en se décomposant.

En opérant d'une manière analogue avec le manganèse, nous avons pu constater également que la réaction était quantitative :

$$2\ AgNO_3 + Mn = Mn(NO_3)_2 + 2\ Ag$$

Mais il nous a été impossible d'isoler le complexe formé.

D'autres essais, portant sur le fer réduit et sur l'aluminium, ont été sans résultats, ce qu'il faut sans doute attribuer à l'état physique du métal.

Nous avons remarqué, en effet, que le manganèse pyrophorique réagit plus facilement que le métal simplement pulvérisé, et que la réaction est beaucoup plus rapide avec le cuivre réduit qu'avec le cuivre précipité.

Benzonitrile

Pour les doubles décompositions dans le benzonitrile, nous avons employé la méthode que nous venons d'exposer à propos de l'acétone ; mais, dans ce solvant, la concentration dans le vide permet d'isoler le complexe formé.

Les réactions, avec le cuivre et avec le manganèse, sont quantitatives.

La double décomposition entre $AgNO_3$ et Mn, dans le benzonitrile, s'effectue très facilement :

$$2\ AgNO_3 + Mn = Mn(NO_3)_2 + 2\ Ag$$

On obtient une solution jaune pâle qui, par distillation dans le vide, laisse une masse cristalline d'un brun très pâle.

Ce produit, lavé à l'éther pour éliminer l'excès de benzonitrile et séché dans le vide, nous avons déterminé sa composition approximative en dosant la partie minérale et en calculant par différence la matière organique dont la nature est déterminée qualitativement.

L'analyse a donné les nombres suivants :

	Trouvé :	Calculé pour : 2 $Mn(NO_3)_2$, C_6H_5CN
Mn %	23,14	23,85
NO_3 %	53,62	53,82
Mat. org. %	23,24	22,33
Total	100,00	100,00

Les essais qualitatifs montrent que la matière organique est du benzonitrile, ce qui assignerait à ce complexe la composition suivante :

$$2\ Mn(NO_3)_2,\ C_6H_5CN.$$

Ce produit, traité par l'eau, se dissout en se décomposant partiellement. Il fond à 120° en commençant à se décomposer. Vers 150°, il abandonne des vapeurs nitreuses avec formation d'oxyde.

En opérant de la même manière avec le cuivre, la réaction se produit quantitativement :

$$2\ AgNO_3 + Cu = Cu(NO_3)_2 + 2\ Ag$$

On obtient une solution verte qui, par distillation dans le vide, laisse une poudre d'un beau vert.

Cette poudre est séchée dans le vide, après élimination de l'excès de solvant, par lavage à l'éther.

Nous avons déterminé approximativement la composition de ce produit en dosant la partie minérale et en recherchant qualitativement la nature de la matière organique, dont le pour cent est calculé par différence.

L'analyse donne les résultats suivants :

	Trouvé :	Calculé pour : $4\ Cu(NO_3)_2,\ C_6H_5CN$
Cu %.....	30,30	29,80
NO_3 %.....	59,68	58,14
Mat. Org %.	10,02	12,06
Total	100,00	100,00

D'après les essais qualitatifs, la matière organique est du benzonitrile. Ces résultats sembleraient donc assigner à ce complexe la composition suivante : $4\ Cu(NO_3)_2,\ C_6H_5CN$.

Il nous a été tout à fait impossible d'isoler le nitrate de cuivre en partant de ce composé.

Il est très peu soluble dans l'eau, mais se dissout facilement dans les acides étendus.

Avec l'ammoniaque étendue, il donne une solution bleue.

Chauffé, il commence à se décomposer aux environs de 150°, en dégageant des vapeurs nitreuses.

Comme dans le cas de l'acétone, d'autres essais analogues, portant principalement sur l'aluminium et sur le fer, ne nous ont pas donné de résultats.

En résumé, il résulte de ces recherches que les doubles décompositions que nous venons d'examiner conduisent bien à la formation du nitrate cherché ; mais il est impossible d'isoler le produit de la réaction.

Le nitrate formé fixe une certaine quantité du solvant organique, dont il est impossible de le séparer.

2° Doubles décompositions dans l'ammoniac liquide

Parmi les solvants, l'ammoniac liquide est celui qui se rapproche le plus de l'eau ; bien qu'étant un dissolvant moins énergique, il présente l'avantage d'un grand pouvoir ionisant.

Les propriétés dissolvantes de l'ammoniac liquide sont depuis longtemps connues : Gore publia, dès l'année 1872, le résultat de ses recherches systématiques à ce sujet (1) et qui portent sur 250 substances environ. Les substances examinées sont surtout des corps inorganiques, parmi lesquels des corps simples et des sels métalliques.

Ces travaux mirent en évidence que les sels les plus fréquemment solubles sont les nitrates, les chlorures, les bromures et les iodures. Les oxydes, fluorures, carbonates, sulfures et sulfates sont généralement insolubles.

Gore constata que beaucoup de substances salines, surtout certains chlorures, bromures, iodures et sulfates, absorbent volontiers l'ammoniac et se boursouflent, mais ne se dissolvent pas.

Ces études furent reprises beaucoup plus tard par MM. E. C. Franklin et C.-A. Krauss (2).

Les recherches de ces savants confirmèrent les travaux de Gore, et s'étendirent à un plus grand nombre de substances.

Elles mettent en valeur la solubilité remarquable et générale des nitrates dans l'ammoniac liquide.

Mettant à profit les propriétés de ce solvant, M. E.-C. Franklin (3) étudia quelques doubles décompositions dans l'ammo-

---

(1) Gore. — *Proced. of the Roy. Soc.*, 1872-20, 441, et 1873-21, de 140 à 147.

(2) E.-C. Franklin et C.-A. Krauss. — *American. Chem. Journ.* XX, 1898, de 820 à 826.

(3) E.-C. Franklin. — *Zeit. für anorg. Chem.*, 1905-46.

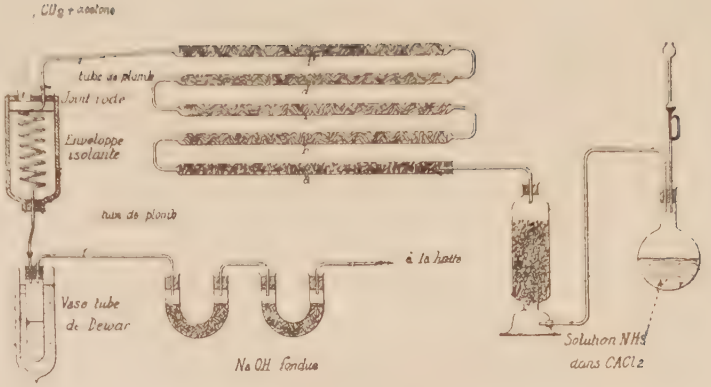
, CO_2 + acetone
tube de plomb
Joint roche
Enveloppe isolante
tube de plomb
à la haute
Vase tube de Dewar
NaOH fondue
Solution NH_3 dans $CaCl_2$

FIGURE 2

niac liquide, principalement en vue de l'obtention de certains azotures ou amidures (argent, plomb, bismuth, etc.).

Ayant vérifié, comme nous venons de le voir, la solubilité des nitrates métalliques dans l'ammoniac liquide, en l'absence de toute trace d'eau, ces résultats nous ont engagé à effectuer dans l'ammoniac liquide les doubles décompositions que nous avions essayé précédemment dans les solvants organiques.

Nos recherches dans cette voie portent sur les réactions entre le nitrate d'argent et le manganèse, le cuivre, le cobalt et le nickel.

Avant d'exposer en détail les résultats de nos recherches, nous indiquerons d'abord la méthode générale que nous employons.

Nous obtenons l'ammoniac liquide en partant d'une solution saturée à froid de NH_3 dans $CaCl_2$.

Cette solution, chauffée légèrement, dégage NH_3 gaz, qui passe successivement dans une colonne à soude fondue (voir fig. 2) ; puis dans une série de tubes, dont le premier renferme de la soude fondue et les autres des fils de sodium.

L'ammoniac, ainsi complètement desséché, se condense dans le serpentin refroidi à — 60° par un mélange d'acétone e d'acide carbonique solide.

Le serpentin est réuni aux tubes desséchants par un tube de plomb et un joint de verre rodé.

L'ammoniac liquide coule dans le tube de verre, refroidi également par le mélange d'acide carbonique et d'acétone.

Ce tube est fermé par un bouchon de liège paraffiné portant deux petits tubes. L'un est réuni au serpentin par un joint rodé ; l'autre, servant au dégagement, est muni de tubes dessé chants à soude fondue.

Les produits que l'on veut faire réagir, préalablement fine ment pulvérisés, séchés et mélangés, sont placés à l'avance dans le tube à réaction.

Lorsqu'il est rempli aux deux tiers environ d'ammoniac liquide, on arrête la production d'ammoniac, et on sépare l'appareil au moyen du joint rodé.

On agite le produit avec un agitateur bien sec.

Les réactions qui s'effectuent dans ces conditions sont assez lentes et ne sont complètes qu'au bout d'une vingtaine d'heures environ.

Pour éviter la manipulation longue et délicate de tubes scellés, le tube à réaction est alors placé dans un cylindre d'acier (voir figure 3) fermé par un couvercle à vis muni d'un robinet pointeau.

Le joint est assuré par une rondelle de plomb. Avant l'emploi, ce cylindre d'acier est desséché avec soin, et on y place quelques fragments de soude fondue (1). Le tube à réaction, ainsi enfermé, peut être abandonné aussi longtemps qu'il est nécessaire.

Avant l'ouverture du cylindre d'acier, on prépare une nouvelle quantité d'ammoniac liquide, en utilisant bien entendu, pour commencer, l'ammoniac déjà contenu dans le cylindre.

On reprend la masse restée au fond du tube à réaction par l'ammoniac liquide, en agitant avec un agitateur bien sec.

On sépare ensuite la solution ainsi obtenue du résidu insoluble, en ayant soin d'éviter l'absorption d'humidité.

Pour cette opération, nous avons employé plusieurs méthodes :

On peut essorer au moyen d'un tube de verre muni d'un tampon de coton de verre (voir figure 4), en utilisant la pression de NH_3, pour obliger la solution à traverser la masse filtrante.

Ce procédé est très délicat : si le tampon est trop serré, le tube se bouche rapidement. S'il ne l'est pas assez, des parcelles de coton de verre sont entraînées par la solution.

Une méthode plus longue, mais plus sûre, consiste à employer un grand flacon à large ouverture (voir figure 5), muni d'un couvercle métallique à vis qui porte un entonnoir fermé à robinet, et un tube à dégagement également à robinet. On place

(1) Il faut opérer avec beaucoup de précautions, les projections de la solution ammoniacale de $AgNO_3$, tombant sur les fragments de soude, produisent au fond du cylindre d'acier la formation d'une certaine quantité d'argent fulminant.

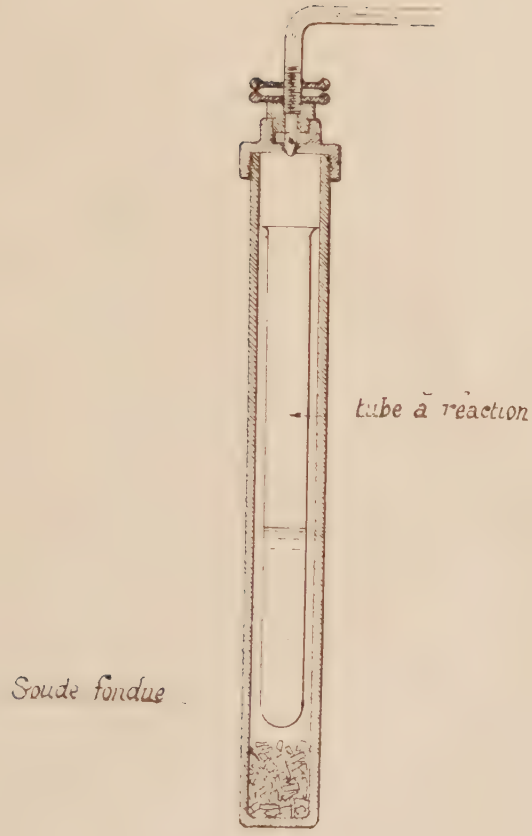

FIGURE 3

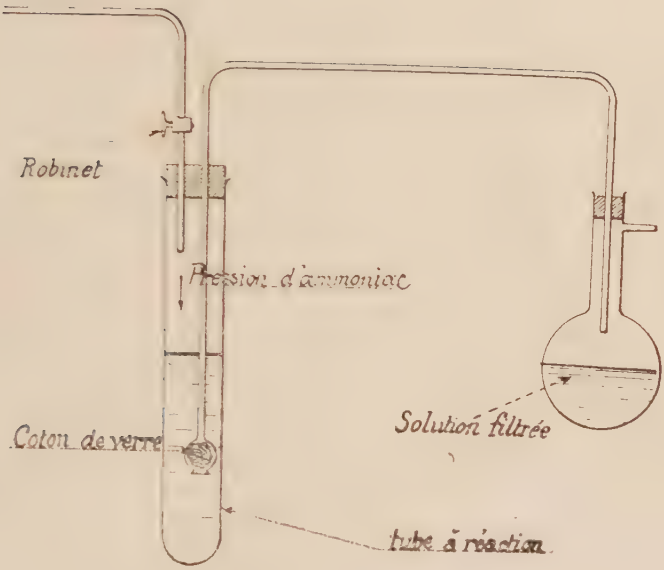
Robinet
Pression d'ammoniac
Coton de verre
Solution filtrée
tube à réaction

FIGURE 4

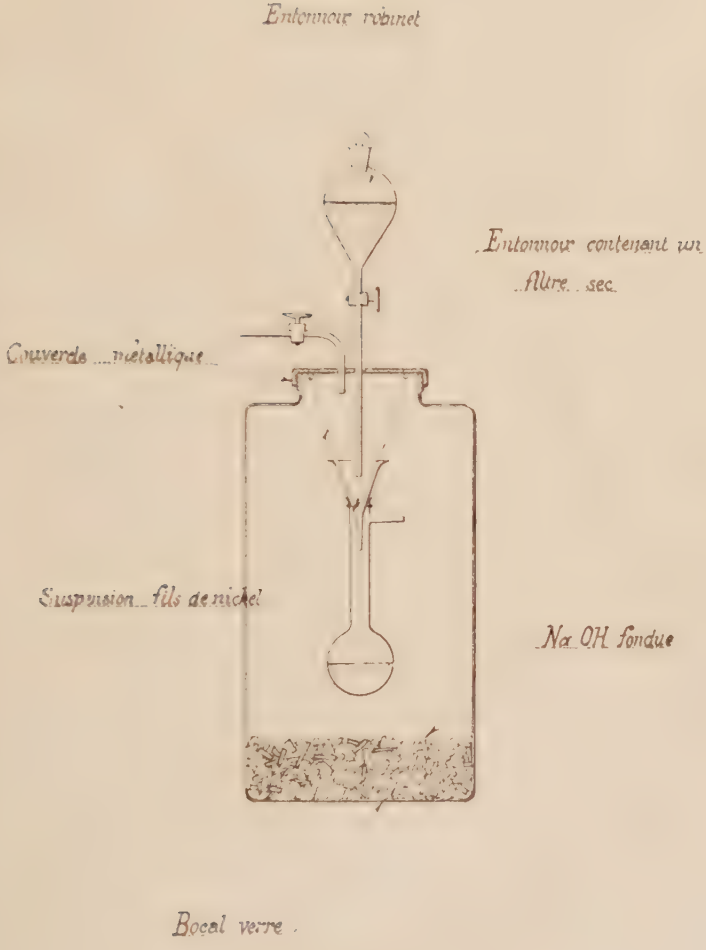
Entonnoir robinet
Entonnoir contenant un filtre sec
Couvercle métallique
Suspension fils de nickel
Na OH fondue
Bocal verre

FIGURE 5

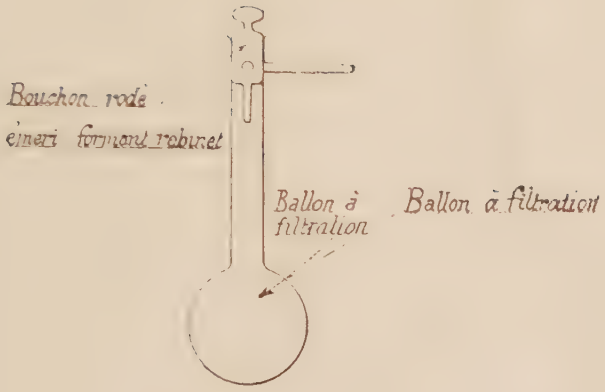
Bouchon rodé
émeri formant robinet
Ballon à
filtration
Ballon à filtration

FIGURE 6

au fond du flacon des fragments de soude fondue, et on suspend au couvercle, à l'aide de fils de nickel, un ballon muni d'un entonnoir contenant un filtre bien sec.

On fait passer à l'avance, dans le flacon, un courant de gaz ammoniac sec.

Après filtration, le flacon est ouvert, le ballon est muni de son bouchon émeri, et la tubulure latérale est mise en relation avec une fermeture à mercure, pendant l'évaporation de la solution. Nous nous servons de petits ballons dont le col porte une petite tubulure latérale (voir figure 6) et dont le bouchon rodé forme robinet.

Le produit de la réaction cristallise dans le ballon au fur et à mesure de l'évaporation de l'ammoniac liquide.

Lorsque l'évaporation est terminée, on ouvre le ballon à l'air, en interposant un tube desséchant, pour mettre le gaz ammoniac contenu à la pression atmosphérique.

Nitrate de manganèse ammoniacal

$Mn(NO_3)_2$, 9 NH_3

En suivant la méthode générale que nous venons d'exposer, et en ayant soin d'opérer en présence d'un excès notable de métal, la réaction entre le manganèse et le nitrate d'argent est quantitative :

$$Mn + 2\,AgNO_3 = Mn(NO_3)_2 + 2\,Ag$$

Le nitrate de manganèse ainsi formé s'unit à l'ammoniac, en donnant un nitrate ammoniacal cristallisé répondant à la formule $Mn(NO_3)_2$, 9 NH_3.

La solution est incolore, mais de très légères traces de fer suffisent pour la colorer en jaune.

Pour obtenir de beaux cristaux, il est nécessaire que l'évaporation de la solution soit très lente.

Le produit obtenu a donné à l'analyse les résultats suivants :

	Calculé pour : $Mn(NO_3)_2, 9NH_3$	Trouvé : Echantillon n° 1		Trouvé : Echantillon n° 2	
Mn %.....	16,54	16,38	16,40	16,52	16,56
NO_3 %	37,30	37,52	37,28	37,17	37,17
NH_3 %	46,16	46,25	46,25	46,51	46,16
Total....	100,00	100,15	99,93	100,20	99,89

Le manganèse a été dosé pondéralement à l'état de Mn_3O_4.

NO_3 a été dosé par la méthode de Schlœsing : mesure du volume de NO dégagé.

NH_3 a été dosé au moyen de l'appareil de Schlœsing.

Le nitrate de manganèse ammoniacal $Mn(NO_3)_2, 9NH_3$, se présente en beaux cristaux blancs qui brunissent très rapidement à l'air ; la lumière accélère beaucoup cette altération. Il est décomposable par l'eau, avec précipitation d'hydrate d'oxyde.

Chauffé lentement, il commence à se décomposer vers 150°, en perdant des vapeurs acides.

Chauffé sans précautions, le produit se décompose brusquement avec incandescence.

Dans le vide, il perd des quantités croissantes d'ammoniac ; mais nous n'avons pas cherché à isoler le terme ultime de cette décomposition.

Nitrate de nickel ammoniacal

$Ni(NO_3)_2, 9NH_3$

Pour cette réaction, comme du reste pour toutes celles que nous avons pu effectuer, l'état physique du métal employé joue un rôle important.

Le métal extrait du chlorure, par réduction à chaud dans l'hydrogène, n'est pas assez actif.

Celui qui nous a donné de bons résultats provenait de la calcination de l'oxalate et réduction par l'hydrogène à aussi basse température que possible.

Les mêmes précautions que pour la préparation du nitrate de manganèse doivent être observées, et il est nécessaire d'opérer en présence d'un excès notable de nickel.

Dans ces conditions, la réaction :

$$2\,AgNO_3 + Ni = Ni(NO_3)_2 + 2\,Ag$$

est quantitative.

Séparée par filtration, la solution présente une belle coloration rose pourpre, qui tire sur le violet à mesure qu'elle se concentre.

Le nitrate obtenu se combine à l'ammoniac pour donner le composé $Ni(NO_3)_2, 9\,NH_3$.

La solution, évaporée lentement, laisse déposer de beaux cristaux qui donnent, à l'analyse, les nombres suivants :

	Calculé pour : $Ni(NO_3)_2, 9NH_3$	Trouvé Échantillon n° 1		Trouvé Échantillon n° 2	
Ni %...	17,45	17,54	17,54	17.35	17,49
NO_3 %..	36,90	36,96	36,85	36,94	37,00
NH_3 %..	45,65	45,46	45,46	45,80	45,57
Total..	100,00	99,96	99,85	100,09	100,06

Le nickel a été dosé électrolytiquement.

NO_3 a été dosé par mesure du volume du NO dégagé.

NH_3 a été dosé au moyen de l'appareil de Schlœsing.

Le nitrate de nickel ammoniacal $Ni(NO_3)_2, 9\,NH_3$, ainsi obtenu, se présente sous forme de petites paillettes cristallines d'un beau violet pâle.

Il est décomposable par l'eau, avec précipitation d'hydrate d'oxyde.

Dans le vide, il perd des quantités croissantes d'ammoniac. Chauffé sans précaution, il se transforme en un produit amorphe, non homogène, et perd des vapeurs acides avant d'abandonner tout son ammoniac.

Nitrate de cobalt ammoniacal

$Co(NO_3)_2$, $9NH_3$

Comme pour la préparation du nitrate de nickel ammoniacal, nous opérons en présence d'un excès de cobalt provenant de la calcination de l'oxalate et réduction par l'hydrogène à basse température.

La réaction :

$$2\,Ag\,NO_3 + Co = Co(NO_3)_2 + 2\,Ag$$

est quantitative, mais un peu plus lente que la réaction correspondante du nickel.

Séparée par filtration, la solution présente une belle coloration jaune orangé, tirant de plus en plus vers le rose à mesure qu'elle se concentre.

Le nitrate obtenu se combine au solvant, en donnant un sel ammoniacal de formule : $Co(NO_3)_2$, $9NH_3$. Les cristaux obtenus par évaporation lente de la solution ont donné, à l'analyse, les résultats suivants :

	Calculé pour : $Co(NO_3)_2$, $9NH_3$	Trouvé : Echantillon n° 1		Trouvé : Echantillon n° 2	
Co %... ..	17,53	17,87	17,78	17,82	17,84
NO_3 %. ...	36,86	36,84	36,93	36,86	36,75
NH_3 %	45,61	45,33	45,63	45,55	45,55
Total.. .	100,00	100,04	100,34	100,23	100,14

Le cobalt a été dosé pondéralement à l'état de Co_3O_4.

NO_3 a été dosé par mesure du volume de NO dégagé.

NH_3 a été dosé au moyen de l'appareil de Schlœsing.

Le nitrate de cobalt ammoniacal $Co(NO_3)_3, 9\,NH_3$ se présente en petites paillettes cristallines d'un beau rose orangé. Il est décomposable par l'eau avec précipitation d'hydrate d'oxyde, lentement à froid, rapidement à chaud.

Dans le vide, il perd des quantités croissantes d'ammoniac. Chauffé sans précautions, ce produit se décompose avec une légère explosion.

Chauffé lentement, il dégage des vapeurs acides avant d'abandonner tout son ammoniac.

Ces cristaux sont altérables à l'air. On les conserve, comme ceux de manganèse, de cobalt et de cuivre, en tubes scellés.

Nitrate de cuivre ammoniacal

$Cu(NO_3)_2, 7NH_3$

Pour effectuer la double décomposition entre le nitrate d'argent en solution dans l'ammoniac liquide et le cuivre, nous employons un excès de cuivre réduit. Dans ces conditions, la réaction est beaucoup plus rapide qu'avec le cuivre précipité.

On a, quantitativement :

$$2\,AgNO_3 + Cu = Cu(NO_3)_2 + 2\,Ag$$

La solution de nitrate de cuivre, séparée par filtration du résidu insoluble, présente une belle coloration bleue, devenant bleu foncé à mesure qu'elle se concentre. Le nitrate de cuivre se combine au solvant, pour donner un sel ammoniacal de formule $Cu(NO_3)_2, 7\,NH_3$. Par évaporation lente de la solution, on

obtient ce sel sous forme de petits cristaux bleus, qui ont donné à l'analyse les résultats suivants :

	Calculé pour : $Cu(NO_3)_2, 7\ NH_3$	Trouvé Échantillon n° 1		Trouvé Échantillon n° 2	
Cu % . . .	20,71	20,61	20,63	20,61	20,70
NO_3 % . .	40,40	40,30	40,12	40,47	40,47
NH_3 % . .	38,89	39,20	39,30	39,24	38,91
Total .	100,00	100,11	100,25	100,32	100,08

Cu a été dosé électrolytiquement.

NO_3 a été déterminé par mesure du volume de NO dégagé.

NH_3 a été dosé au moyen de l'appareil de Schlœsing.

Le nitrate de cuivre ammoniacal $Cu(NO_3)_2, 7\ NH_3$, ainsi obtenu, se présente sous forme de petits cristaux bleus, décomposables par l'eau avec précipitation d'hydrate d'oxyde.

Chauffé sans précautions, le produit se détruit avec formation d'oxyde.

Chauffé lentement, il commence à dégager des vapeurs nitreuses vers 90°.

Le nitrate de cuivre ammoniacal $Cu(NO_3)_2, 7\ NH_3$, abandonné dans le vide sur H_2SO_4 jusqu'à poids constant, perd peu à peu 3 molécules d'ammoniac et se transforme en $Cu(NO_3)_2\ 4\ NH_3$, sel de nuance un peu plus pâle que celui à 7 molécules d'ammoniac, et tirant vers le violet.

Ce dernier sel : $Cu(NO_3)_2, 4NH_3$, n'est autre que celui déjà obtenu par Kane (1), en saturant de gaz ammoniac une solution aqueuse concentrée et chaude d'azotate cuivrique.

En effet, le produit que nous avons obtenu a donné à l'analyse les résultats suivants.

(1) Kane. — *Ann. Chim. et Phys.*, 72-273, 1839.

	Calculé pour : $Cu(NO_3)_2$, $4\,NH_3$	Trouvé : Echantillon n° 1		Trouvé : Echantillon n° 2	
Cu %	24,85	24,71	24,70	24,65	24,60
NO_3 %	48,49	48,36	48,49	48,45	48,59
NH_3 %	26,66	26,79	26,79	27,04	27,04
Total....	100,00	99,86	99,98	100,14	100,23

Le cuivre a été dosé électrolytiquement.

NO_3 a été déterminé par mesure du volume de NO dégagé.

NH_3 a été dosé au moyen de l'appareil de Schlœsing.

Mais, en aucun cas, nous n'avons pu obtenir, en partant du nitrate de cuivre à 7 molécules d'ammoniac, le sel répondant à la formule $Cu(NO_3)_2$, $5\,^3/_4\,NH_3$ ou $4\,Cu(NO_3)_2$, $23\,NH_3$, que M. Horn (1) obtient en dissolvant le sel de Kane dans l'ammoniac liquide.

On ne peut que regretter que M. Horn n'ait pas publié les résultats d'analyses du composé préparé par lui : ces résultats, comme ce savant le dit dans son mémoire, n'étant pas concordants, il se contente de déterminer la formule de son nitrate ammoniacal, en partant d'un poids connu de sel de Kane et en pesant le produit obtenu.

Essai de préparation du nitrate de fer ammoniacal

En employant la méthode que nous venons d'exposer et qui nous a permis de préparer les nitrates ammoniacaux de manganèse, de cuivre, de nickel et de cobalt, nous ne sommes pas arrivés, pour le fer, à une réaction quantitative.

Dans tous nos essais, il restait, mêlé au nitrate de fer obtenu, des quantités notables de nitrate ammoniacal d'argent.

Nous avons tenté successivement, sans succès, l'emploi du

(1) Horn. — *Am. Chem. Journ.*, 39-216, 1908, et 39-505, 1908.

fer porphyrisé, du fer réduit et du métal retiré de l'amalgame par distillation dans le vide.

Nous avons essayé alors la préparation électrolytique, en employant une solution saturée de nitrate d'argent dans l'ammoniac liquide (solubilité : environ 5^{gr},30 par litre), avec une anode soluble en fer (spirale de fil de clavecin) et une cathode de platine. Cette solution conduit très bien le courant, et, sous 20 volts, on peut aller jusqu'à 1 ampère 5.

Mais, dans ces conditions, le liquide s'échauffe très vite, et nous avons employé une f. e. m. de 10 volts et une intensité variant de 0^{A},2 à 0^{A},9.

Les limites préférables pour la commodité de l'opération varient entre 0^{A},4 et 0^{A}, 6.

Nous opérions dans un tube contenant 50^{cc} de solution saturée de nitrate d'argent dans l'ammoniac liquide.

Ce tube était plongé dans un réfrigérant formé d'acétone et d'acide carbonique solide.

La cathode (voir figure 7) est placée au fond.

L'anode est placée aux deux tiers environ du tube.

Pour éviter les courts-circuits causés par les flocons volumineux d'argent formés pendant l'électrolyse, la tige des électrodes est protégée, jusqu'au voisinage des spirales, par de petits tubes de verre.

Peu à peu, la liqueur devient jaune, tendant vers le brun à mesure qu'elle se concentre.

Quand tout l'argent est déplacé, on filtre d'après le procédé exposé plus haut.

La liqueur filtrée est évaporée lentement, dans un ballon émeri muni d'une fermeture à mercure.

Le produit obtenu ne renferme plus trace d'argent, mais il n'est pas constitué par du nitrate ferrique pur.

La masse cristalline n'est pas homogène, et les cristaux jaune brun de nitrate ferrique sont mélangés de parcelles blanches de nitrite d'ammonium en quantité très notable (environ 30 %).

Nous espérons pouvoir plus tard, en modifiant la méthode, obtenir le produit pur.

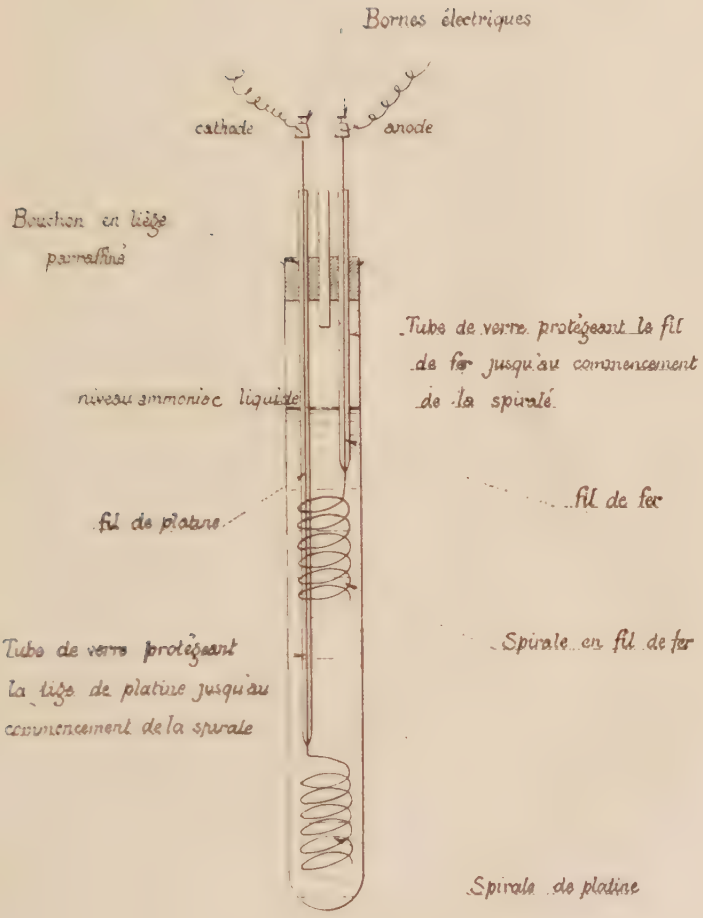
Bornes électriques
cathode
anode
Bouchon en liège paraffiné
Tube de verre protégeant le fil de fer jusqu'au commencement de la spirale
niveau ammoniac liquide
fil de platine
fil de fer
Tube de verre protégeant la tige de platine jusqu'au commencement de la spirale
Spirale en fil de fer
Spirale de platine

FIGURE 7

CONCLUSIONS

Dans la première partie de notre travail, nous avons préparé les nitrates anhydres de cuivre, nickel, cobalt, manganèse, ainsi que le nitrate de manganèse monohydraté, en traitant les nitrates hydratés par l'acide azotique chargé d'anhydride, et nous avons démontré la solubilité de ces sels anhydres dans l'ammoniac liquide.

Nous avons déterminé la chaleur de dissolution de ces nitrates, ce qui nous a permis de calculer la chaleur de formation de leurs hydrates cristallisés.

Nous avons consacré la seconde partie de nos recherches à la préparation de ces mêmes nitrates par double décomposition entre les métaux correspondants et l'azotate d'argent, en opérant dans des solvants autres que l'eau.

Les solvants organiques (benzonitrile et acétone) ne nous ont pas permis, en général, d'isoler le produit de la réaction.

En employant l'ammoniac liquide, nous avons pu préparer les nitrates ammoniacaux suivants :

$$\left[Mn(NO_3)_2, 9\,NH_3\right] \quad \left[Ni(NO_3)_2, 9\,NH_3\right] \quad \left[Co(NO_3)_2, 9\,HN_3\right]$$

$$\text{et} \quad \left[Cu(NO_3)_2, 7\,NH_3\right]$$

dont nous avons étudié les propriétés les plus générales.

Vu et approuvé :
Nancy, le 27 mai 1909.
Le Doyen de la Faculté des Sciences,
G. FLOQUET.

Vu et permis d'imprimer :
Nancy, le 28 mai 1909.
Le Recteur de l'Académie de Nancy,
CH. ADAM,
CORRESPONDANT DE L'INSTITUT.

SECONDE THÈSE

PROPOSITION DONNÉE PAR LA FACULTÉ

Composés oxygénés du soufre

Vu et approuvé :

Nancy, le 27 mai 1909.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

G. FLOQUET.

Vu et permis d'imprimer :

Nancy, le 28 mai 1909.

Le Recteur de l'Académie de Nancy,

CH. ADAM,

CORRESPONDANT DE L'INSTITUT.

Nancy. — Imprimerie Nancéienne.